第 27 卷 第 4 期
2015 年 7 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4
Jul. 2015

经验交流

几种镍铬基合金涂层在海水中的腐蚀电化学行为

马青华 杨青松 周建奇
海军装备技术研究所 北京 102442

摘要：通过几种镍铬基涂层在天然海水浸泡过程中的电化学阻抗实验、线性极化实验，分析其腐蚀率，比较耐蚀性和腐蚀电化学特征，并进行了耐蚀原因和腐蚀机理分析。结果表明，经微晶化处理和防晶间成分偏析的微晶涂层具有较好的耐蚀性。分析认为镍铬基涂层遵循钝化腐蚀机理，镍铬基涂层的耐蚀性与涂层表面钝化的完整性。表面的成分均匀性及合金晶尺寸大小等因素相关，验证了非晶化或微晶化有助于防止涂层表面产生腐蚀原电池的结论。

关键词：镍铬基合金 金属喷涂层 电化学实验
中图分类号：TG172 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2015)04-0401-04

1 前言

奥氏体镍铬基合金是海洋环境中优良的耐蚀金属材料[1,2]，其金属喷涂层既能起到防腐蚀作用，又能在表面机械加工后满足强度、耐磨等要求，因而镍铬基合金喷涂层常被用于海洋环境中艉轴密封、泵轴密封、液压结构等部位的钢铁防腐蚀。由于镍铬基合金喷涂层存在孔隙、结晶缺陷等原因，表面易于形成导致腐蚀发生的腐蚀原电池，另由于形成喷涂层成分偏析，出现晶间贫铬，导致腐蚀沿晶间发展，因而与合金材料相比，镍铬基合金涂层的耐蚀性能会有所下降。涂层微晶化或非晶化可以减少腐蚀原电池的产生[3,4]，是提高涂层材料耐蚀性的有效方法，通过热喷涂制备非晶态合金涂层可以成为钢铁在海洋环境中重防腐蚀手段[5]。

笔者[6]曾从消除表面腐蚀原电池和解决晶间贫铬问题入手，通过研制新型喷涂粉体材料，并采取超音速火焰喷涂 (HVOF) 工艺，研制出微晶态镍铬基合金涂层。该涂层通过细化晶粒来抑制点腐蚀，并通过晶界富铬来抑制晶间腐蚀，以避免腐蚀的发生与发展，强化涂层的耐蚀性能[7,8]。

为验证这种微晶态镍铬基合金涂层的耐蚀性能，本文进行了该镍铬基合金涂层和另两种镍铬基合金超音速火焰喷涂层在海水浸泡过程中的电化学阻抗实验、线性极化实验等腐蚀电化学对比实验。另为研究这种微晶态镍铬基合金涂层的耐蚀原因，并对这 3 种镍铬基合金涂层的腐蚀电化学性质进行了对比研究和腐蚀机理分析。

定稿日期：2015-03-29
作者简介：马青华，男，1965 年生，高级工程师
通讯作者：马青华，E-mail：maqinghua@21cn.com，研究方向为腐蚀与防护技术
DOI：10.11903/1002.6495.2015.013

2 实验方法

除微晶涂层试样 1 (压缩惰性气体雾化制粉，含助熔硅成分和形核稀土 Re 成分) 外，还选取了微晶涂层研制过程中的高镍试样 2 (压缩空气雾化制粉，含助熔硅成分) 和高铬试样 3 (压缩惰性气体雾化制粉，不含助熔硅成分) 两种对比样，均采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 方法制备试样，3 种试样的主要成分分别 (质量分数，%) 为：试样 1：Si 1.45，Cr 20.75，Fe 1.06，Ni 71.49；试样 2：Si 1.10，Cr 20.29，Fe 1.74，Ni 64.42；试样 3：Cr 70.14，W 7.56，Ni17.89。

制作 80 mm×80 mm×4 mm 的 Q235 钢板，表面喷铜矿砂除锈处理达 Sa2.5 级，然后超音速火焰喷涂。为了便于短时间内比较出结果实验涂层厚度较薄 (25±2) μm。

采用 2273 电化学综合测试系统对图 1 所示的电解池进行海水浸泡与电化学测试。电化学阻抗测试频率范围为 10^{-2}~10^{5} Hz，交流信号幅值为 10 mV，极化曲线扫面范围为−900~+600 mV，扫描速率为 20 mV/min。

采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂铌丝，有机玻璃管中为青岛小麦岛天然海水，下部试样上被压于管内的部分为工作电极 (工作电极面积为有机玻璃管内截面积)，上端插入辅助电极及参比电极。

在海水浸泡过程中进行电化学测试。先分别进

行不同时期3种涂层试样的电化学阻抗测试，测试时期分别为：1 h，1，2，4，5，7，9，12，13，29，35，43，50，57，64和71 d。在浸泡71 d的电化学阻抗测试后，再进行线性极化实验。

3 结果与分析

3.1 腐蚀率随时间变化

表1给出了涂层试样在不同浸泡时间的极化电阻 R_p。利用 $I=B/R_p$ 计算腐蚀电流密度，镍合金 B 常数值取25 mV，再用下列公式求得腐蚀速率：

$$r=\frac{iA\times 31563}{\rho SFN} \qquad (1)$$

其中，r 为腐蚀速率 (mm/a)；i 为腐蚀电流 (A)；A 为金属的原子量；ρ 为金属的密度 (g/cm^3)；S 为金属的面积 (m^3)；F 为法拉第常数96500；N 为金属的价数。

图2给出了3种涂层试样的腐蚀率随浸泡时间的变化结果。由图2可以看出，在整个实验周期内，几种试样的腐蚀速率大小顺序为：试样2≈试样3＞

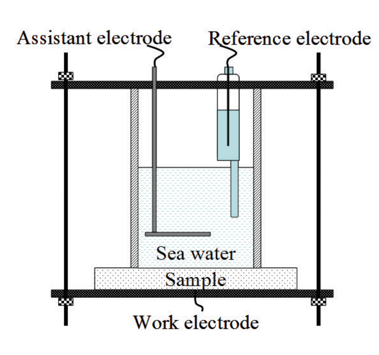


图1 实验用三电极体系示意图

表1 涂层试样在不同浸泡时间的极化电阻 R_p

Time of dip-in / d	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	530.12	121.16	255.58
2	534.31	118.49	165.43
4	827.74	215.24	129.31
5	832.54	219.21	136.53
7	1227.25	120.31	127.67
9	1901.53	97.43	123.20
12	1258.02	184.53	128.24
13	1295.69	203.87	126.66
29	1192.06	86.94	78.89
35	726.78	129.86	121.06
43	741.23	132.42	179.45
50	731.48	114.62	107.58
57	711.97	104.31	99.07
64	692.46	96.11	96.83
71	717.78	85.56	132.75

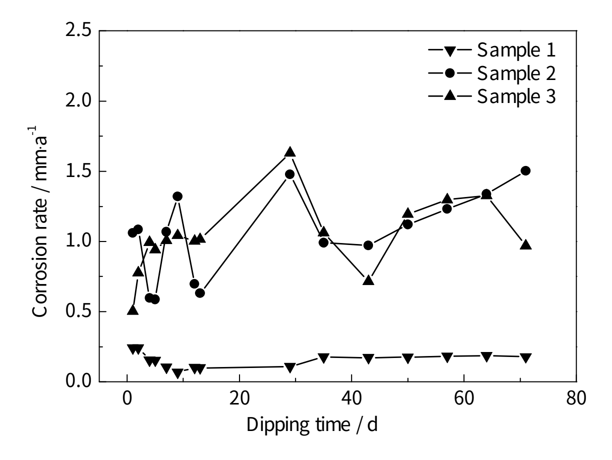
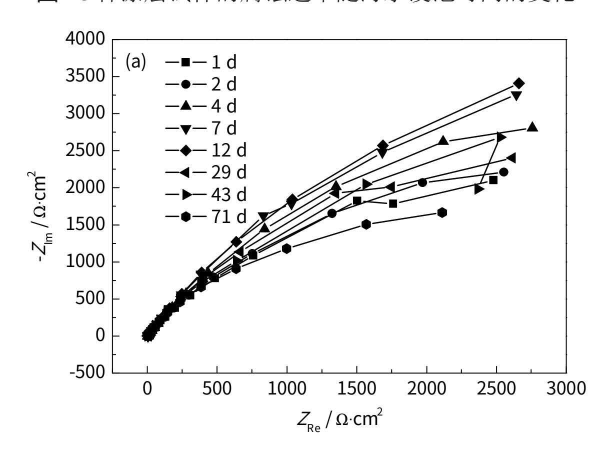
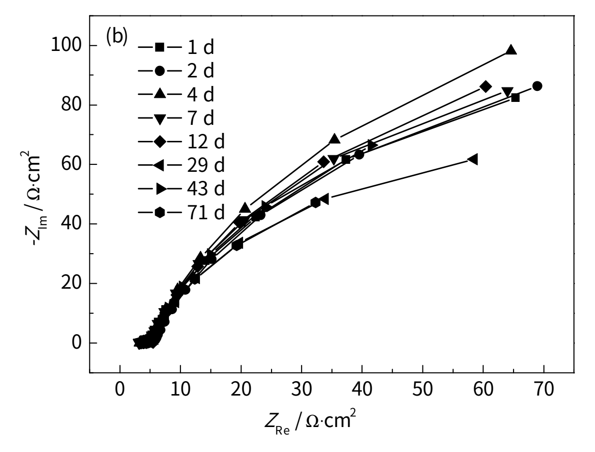


图2 3种涂层试样的腐蚀速率随海水浸泡时间的变化





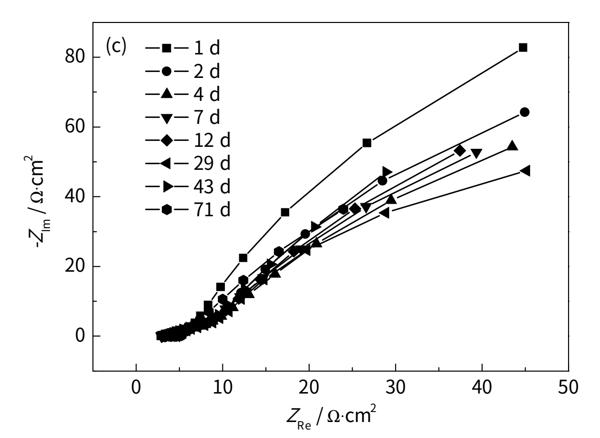
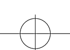


图3 试样1 (a), 试样2 (b)和试样3 (c)在不同浸泡时间的电化学阻抗谱



试样1；与试样2和试样3相比，试样1涂层在整个实验期内的耐蚀性均要高5倍以上；3种涂层试样中，试样1的腐蚀速率变化较小，该涂层耐蚀性较稳定。

3.2 电化学阻抗谱

图3给出了3种试样在不同浸泡时间的电化学阻抗谱。可见，3种试样的阻抗谱特征均为单一容抗弧，均表现出耐蚀材料的钝态基本特征。试样1的容抗弧先变大后变小，提示涂层在浸泡初期就能对基体起到较好的保护，而到实验后期容抗弧变小，提示涂层局部有被损坏迹象。试样2和试样3的容抗弧虽然也表现出与试样1相同的变化规律，但它们的容抗弧明显小于试样1，涂层对基体的保护效果不如试样1好。

综合3种试样容抗弧的变化特征，可以认为这些涂层的钝化作用明显，试样1的容抗弧较大正是其耐蚀性能好的表现。

3.3 极化曲线与自腐蚀电位

图4给出了3种实验涂层在海水中的极化曲线，表2给出了极化特征和参数。

由图4可看出，几种极化曲线的形状、特征基本相同，阳极呈活性溶解特征，溶解阻力小；阴极有氧扩散控制区和析氢反应活化极化控制区。试样的腐蚀速度由阴极氧扩散控制。

由极化曲线比较可见：极呈活性溶解，说明这3种涂层在阳极极化时，均处于活性状态，阳极区涂层表面易被去极化，表面钝化差异明显；试样1在阳极弱极化区的极化电流小1~2个数量级，这与试样1良好的钝化特征一致，试样1不仅自腐蚀速度低，在阳极弱极化状态下极化电流也小，可见其钝化作用是稳定的，但在大于+100 mV后，极化电流迅速增大，表面钝态迅速被破坏；试样2和试样3的极化曲线相近，虽然两者的成分不同，但相同的极化曲线表明它们在腐蚀特征表现出同质性，分析为这类涂层在阳极极化区表面钝化层破坏的相似性。

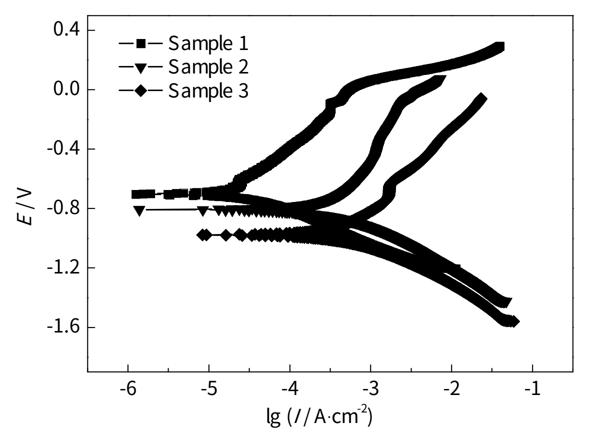


图4 3种涂层试样的极化曲线

3种涂层和Q235钢在天然海水中的自腐蚀电位分别为：−387，−482，−529和−680 mV。对比表2可见，试样1活化自腐蚀电位与Q235钢的自腐蚀电位差不多，其余几个样的活化自腐蚀电位甚至比钢还要要低，活化自腐蚀电位低于钢铁的自腐蚀电位，说明涂层在活性状态下的耐蚀性有限。但这只是其活化状态下的自腐蚀电位，在自然腐蚀状态下这些材料表面处于钝态，表现为钝化自腐蚀电位。

3种深层自腐蚀电位数据与表2中的数据相去甚远，各种材料的自腐蚀电位比活化自腐蚀电位要高出300 mV以上，表面钝化对其电化学性质的影响极大。这些涂层的自腐蚀电位与Q235钢基体的自腐蚀电位相比高出300 mV以上，因而这些涂层均是Q235钢基体的阴极性涂层。

3.4 腐蚀形貌

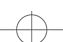
图5给出了3种涂层试样浸泡71 d并进行过电化学实验后的腐蚀形貌。

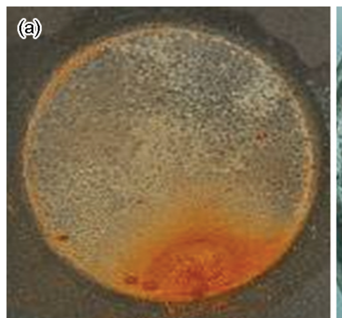
图5结果表明：所有涂层试样浸泡71 d后，均发生腐蚀，试样1最轻，仅一个部位出现腐蚀，该腐蚀部位可能是在制作电解池时的涂层损伤部位，其余部位保护仍很好。试样2和试样3相差不大，均出现严重腐蚀，由于这两个试样上仍有些涂层存在，阴极性涂层对钢铁基体的电偶腐蚀作用，会加强钢铁基体腐蚀。

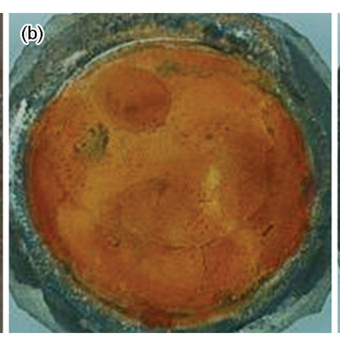
虽然试样上出现钢铁基体腐蚀，但由于是大阴极、小阳极的特点，表面绝大部分阴极性涂层未受破坏，因而上面的电化学实验数据主要表现为涂层的性质。

表2 3种实验样品在海水中的极化特征和参数

Sample	Active self-corrosion potential / mV, *vs* SCE	Character of anode polarization	Character of cathode polarization
1	−700	Active dissolution	Oxygen diffuseness control — separate out hydrogen reaction Active control
2	−1000		
3	−950		







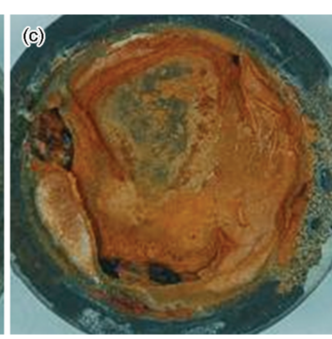


图5 试样1 (a), 试样2 (b) 和试样3 (c) 浸泡71 d后的腐蚀形貌

3.5 成分影响

涂层成分对涂层耐蚀性的影响,是通过影响喷涂过程中涂层金属结晶状态和成分均匀性表现出来的。微晶涂层研制中为促进非晶化加入了稀土Re,且为减少偏析导致晶间贫铬加入了铬氧化物[6]。它们对涂层耐蚀性的影响,可从3种涂层试样的耐蚀性对比反映出来:加入少量稀土促进非晶化,有利于提高耐蚀性。加入铬氧化物的量须适中,加入过多不仅不能解决晶间贫铬问题,反而会对耐蚀性不利。

4 结论

(1) 镍铬基合金涂层因成分差异,在海水中的耐蚀性差别很大。经合理控制铬氧化物加入与单质铬配比,解决晶间贫铬问题后的微晶态镍铬基合金涂层的耐蚀性高5倍以上。

(2) 镍铬基合金涂层活化状态与钝化状态的电位差别大,活化态电位低于钢铁自腐蚀电位,钝化态的电位远高于钢铁自腐蚀电位,钝化耐蚀特征是镍铬基合金涂层耐蚀性好的原因。

(3) 钝化层完整性是确保涂层保护效果的决定因素,涂层微晶化保证了表面钝化的完整性,微晶态涂层的腐蚀速率较稳定,从而验证了微晶化有助于防止腐蚀原电池产生的结论。

参考文献

[1] Rebak R B, Crook P. Nickel alloys for corrosive environments [J]. Advan. Mater. Process., 2000, 157(2): 37

[2] Birn J, Janik-Czachor M, Wolowik A, et al. Corrosion behavior of high-nickel and chromium alloys in natural Baltic seawater [J]. Corrosion, 1999, 55(10): 977

[3] 高岩, 罗承萍. 纳米晶体材料耐腐蚀性能的研究现状 [J]. 机械工程材料, 2005, 29(1): 40

[4] 刘刚, 雍兴平, 卢柯. 金属材料表面纳米化的研究现状 [J]. 中国表面工程, 2001, 24(3): 1

[5] 傅肃嘉, 应金根, 陈朝中等. 热喷涂非晶合金涂层及其在金属腐蚀防护中的应用 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(7): 447

[6] 马青华. 超音速火焰喷涂制备微晶镍基耐蚀合金涂层 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 25

[7] 李瑛, 王福会. 表面纳米化对金属材料电化学腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(1): 6

[8] Wang X Y, Li D J. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline and surface of 304 stainless steel [J]. Wear, 2003, 255(7): 836

